

## 液相還元選択析出法によるNi-Znナノ粒子の成長機構と物性

著者	ミヤグマルジャブ サラントヤ, 高橋 英志, 砂川 洋二, 山本 勝俊, 佐藤 修彰, 村松 淳司
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	59
号	1/2
ページ	28-35
発行年	2004-03-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/30813">http://hdl.handle.net/10097/30813</a>

# 液相還元選択析出法による Ni-Zn ナノ粒子の成長機構と物性

サラントヤミヤグマルジャブ\*, 高橋英志\*, 砂川洋二\*,

山本勝俊\*, 佐藤修彰\*, 村松淳司\*

## Growth Mechanism and Characterization of the Ni-Zn Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Fine Particles Synthesized by the Liquid Phase Reductive Deposition Method

By Sarantuya MYAGMARJAV, Hideyuki TAKAHASHI, Yoji SUNAGAWA,  
Katsutoshi YAMAMOTO, Nobuaki SATO and Atsushi MURAMATSU

The growth mechanism of Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> nanocomposite synthesized by the liquid phase reductive deposition method and characterization were studied. Nanoparticles grew at the surface of TiO<sub>2</sub>, and the number of growth site of nanoparticles increased with increasing the Zn concentration. Zn complex remained in the solution adsorbed at the surface of nascent state nanoparticles and catalytically reacted, and Zn layer at the surface of the nanoparticles also restricted the growth of nanoparticles. Thus, the size of nanoparticles was decreased with increasing the amount of Zn added. The state of Ni in the nanoparticles was metal, and the state of Zn and B were considered to oxide.

(Received October 17th, 2003)

**Keywords:** Growth mechanism, Ni-Zn nanoparticle, Selective deposition, Liquid-phase reduction method,

### 1. 結論

物質の粒子径をナノメートルオーダーまで減少させると電子状態などの物性が変化し(量子サイズ効果), 同一の物質であってもサイズごとに異なった物性を示すことや<sup>1)</sup>, 単位重量あたりの表面積増加に伴い触媒活性向上が期待できるなど<sup>2)</sup>, 次世代の材料としてナノ粒子は大きな注目を集めている. この様なナノ粒子の合成法には様々な手法が報告されているが<sup>3-5)</sup>, 気相反応で2種類以上の金属を含有する金属状態のナノ粒子を製造することは, それぞれの金属の蒸気圧が相違するなどの問題から極めて難しい<sup>6)</sup>. それに対し, 我々が開発した液相還元法は大掛かりな装置を必要とせず実験室規模で容易にほぼ100%の回収率で金属ナノ粒子を合成できる手法である. 本方法は溶液に可溶性金属錯体を用いれば, 様々な金属への応用や2種以上の金属の複合化も可能であることから, 有効な金属ナノ粒子合成手段の一つである. しかしながら, 液相還元法により調製した金属ナノ粒子はその高い表面活性のために反応中に凝集・凝結して失活することが多い. この様な好ましくない副反応を抑制するため, 酸化チタンナノ粒子表面上へ金属ナノ粒子を選択析出する手法を開発し, 酸化チタンが凝集の抑制と合成された金属ナノ粒子の安定化に効果を示すこと, Niナノ粒子合成時にZnを共存させると粒子径の減少と水素化触媒活性に効果を示すことを報告してきた<sup>7,8)</sup>.

本研究では, これまで明らかにされていない液相還元選択析出法による Ni-Zn ナノ粒子の成長機構と物性について検討を行った.

---

\* 東北大学多元物質科学研究所

## 2. 実験

金属ナノ粒子の合成は以下の手順にて行った。ニッケルアセチルアセトナート(以下  $\text{Ni}(\text{AA})_2$ )及び亜鉛アセチルアセトナート(以下  $\text{Zn}(\text{AA})_2$ )の 2-プロパノール溶液 40ml ( $\text{Zn}/\text{Ni}=0\sim 1.0$ ,  $[\text{Ni}]=2.5\times 10^{-4}\text{mol}$ 一定) 及び 125mg の酸化チタンナノ粒子(ST01 粒子, 石原産業製, 表面積:約  $300\text{cm}^2/\text{g}$ , 以下  $\text{TiO}_2$ ) を 4 つ口フラスコ中で 30 分の超音波照射を行うことにより分散させ, Ni 及び Zn 出発物質が吸着平衡に至るまで更に 30 分放置する. この状態で ST01 粒子は高分散状態を維持しており, 沈殿は起こさない. 還流管を取り付け窒素ガス気流中で所定温度( $-10^\circ\text{C}\sim 82^\circ\text{C}$ )に制御し溶存気体の置換後,  $1.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  水素化ホウ素ナトリウム/2-プロパノール溶液 10ml を滴下することで液相還元を開始する. 所定時間(1 分~180 分)の加熱・攪拌後, 試料分散液 1ml を取り出し $-10^\circ\text{C}$ に冷却した 2-プロパノール 9ml 中に投入することで還元反応を停止させる. この分散液をメンブレンフィルター(ポア径  $0.1\mu\text{m}$ )で濾過し, 濾液中の Ni 及び Zn 濃度は誘導結合型プラズマ発光分析(島津製作所製 ICPS-1000III, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, 以下 ICP 分析,  $\lambda_{\text{Ni}}=221.647\text{nm}$ ,  $\lambda_{\text{Zn}}=213.856\text{nm}$ , ニッケル標準液 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  in  $0.1\text{mol/l}\cdot\text{HNO}_3$ , 和光純薬製), 亜鉛標準液 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  in  $0.1\text{mol/l}\cdot\text{HNO}_3$ , 和光純薬製)を用いて, 合成された Ni-Zn/ $\text{TiO}_2$  ナノコンポジットは高分解能 FT-IR(デジラボジャパン製, FTS-7000 システム,  $0.5\text{wt}\%$  KBr ペレット 100mg), 透過型電子顕微鏡(日立製作所製 電界放射型 HF-2000, 加速電圧:200KV, エミッション電流:約  $20\mu\text{A}$ , 以下 HR-TEM), X 線光電子分析装置(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 多元物質科学研究所多機能型素材分析装置 ULVAC-PHI ESCA 5600, Al  $K\alpha$ , 照射電子:  $187.85\text{eV}$ , 照射角:  $45^\circ$ , 以下 ESCA)及び X 線吸収微細構造装置(Extended X-ray Absorption Fine Structure, 理学社製 R-XAS Looper, 以下 EXAFS)を用いて評価した. ESCA 測定試料は十分な洗浄後に得られたナノ粒子を空気に触れることがないように 2-プロパノール中で保管し, 試料台へはアルゴンガスで置換したグローブボックス中で滴下および乾燥を行い測定した. EXAFS 測定試料はナノ粒子合成後, 遠心分離により濃縮し容器中に密封して測定に用いた.

また,  $1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  単独,  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  単独及び  $\text{Ni}(\text{AA})_2/\text{Zn}(\text{AA})_2$  混合溶液中に 100mg の ST01 粒子を超音波分散し,  $25^\circ\text{C}$ のオイルバス中で 24 時間保持し, 濾液中の Ni 及び Zn 濃度を ICP で分析することにより吸着等温線を得た.

## 3. 結果および考察

### 3.1 Ni-Zn/ $\text{TiO}_2$ ナノコンポジットの成長機構

$\text{TiO}_2$  表面上への  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  及び  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  の吸着等温線は Langmuir 式に従った. 表 1 は吸着等温線から得られた  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  及び  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  の飽和吸着量を示す. Zn の飽和吸着量は Ni の有無に関わらず  $2.8\text{mmol/g}$  であったのに対し, Ni の飽和吸着量は Ni 単独の場合は  $1.3\text{mmol/g}$ ,  $\text{Zn}/\text{Ni}=1.0$  の場合  $2.0\text{mmol/g}$  となり, Zn 添加により Ni 吸着量は増加した. Ni の飽和吸着量が Zn の添加により増加することは, 酸化チタン表面上でのナノ粒子生成サイトの増加を意味すると考えられ, その結果として生成するナノ粒子の径が減少すると考えられる.

Table1 Saturated adsorption amount of  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  and  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  onto  $\text{TiO}_2$ .

	Saturated adsorption amount of Ni	Saturated adsorption amount of Zn
Ni alone	$1.3\text{mmol/g}$	
Zn alone		$2.8\text{mmol/g}$
$\text{Zn}/\text{Ni}=1.0$	$2.0\text{mmol/g}$	$2.8\text{mmol/g}$

Fig.1 は還元剤投入前と投入後 1, 10 及び 30 分経過後の Ni-Zn/ $\text{TiO}_2$  ナノコンポジット ( $\text{Zn}/\text{Ni}=0$  及び  $0.5$ ,  $82^\circ\text{C}$ で合成) の HR-TEM 像を示す. いずれの場合も還元剤投入前は担体の  $\text{TiO}_2$  のみ観察される. (a) $\text{Zn}/\text{Ni}=0$  の場合, 還元剤投入 1 分後には  $1\text{nm}$  程度のナノ粒子が生成しており, 反応時間の経過と共に

に粒子は成長し還元剤投入 30 分後には 5-6nm 程度に成長することが観察できる。それに対し, (b)Zn/Ni=0.5 の場合は還元剤投入 1 分後に 1nm 以下のナノ粒子が生成しているが, 還元剤投入 30 分後でも粒子径は 1nm 程度であることがわかる。Zn/Ni=1.0 の場合の HR-TEM 像は Zn/Ni=0.5 の場合とほぼ同様であった。以上の結果から, 液相還元選択析出法によるナノ粒子合成では, 溶液中でナノ粒子が生成し表面に付着するのではなく, 最初に TiO<sub>2</sub> 表面上に小さい核が生成し時間の経過と共に粒子が成長すること, Zn の添加によりナノ粒子の成長が抑制されることがわかる。

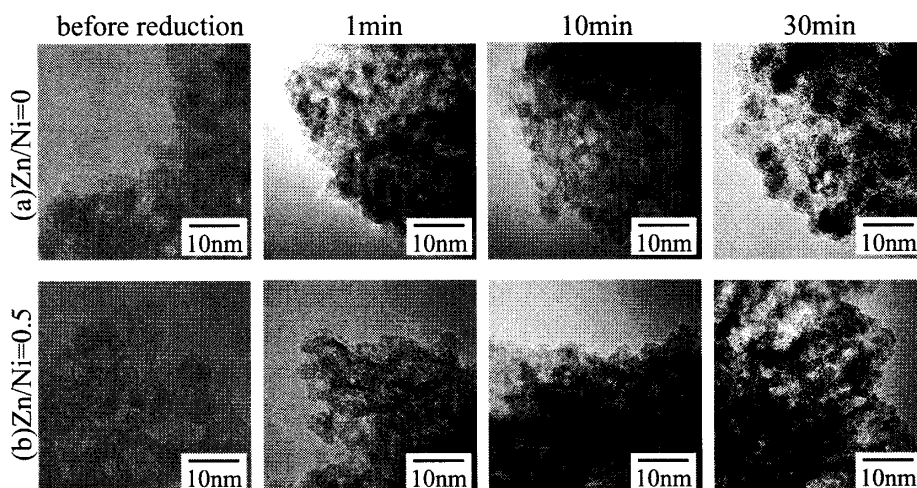


Fig.1 HR-TEM micrographs of Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized at the condition of (a) Zn/Ni=0 and (b) Zn/Ni=0.5, before and after reduction (1, 10 and 30min).

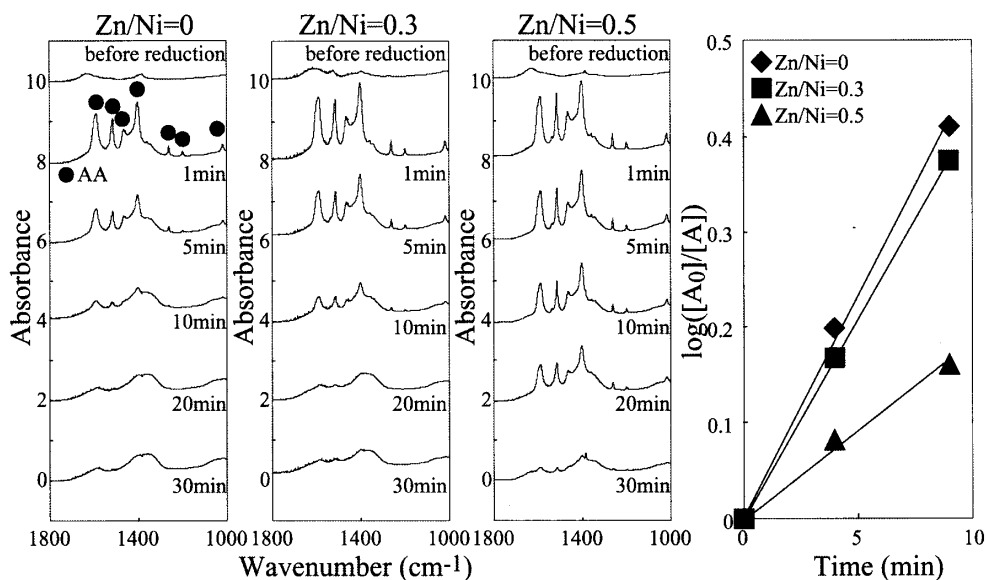


Fig.2 FT-IR spectra of Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized at the condition of Zn/Ni=0, 0.3 and 0.5, before and after reduction (1, 5, 10, 20 and 30min), and the reduction rate of Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> nanocomposites calculated from the FT-IR results.

Fig.2 は還元剤投入前と投入後 1, 5, 10, 20 及び 30 分経過後の Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジット (Zn/Ni=0, 0.3 及び 0.5, 70℃ で合成) の高分解能 FT-IR 測定結果とピーク面積より計算された還元反応速度を示す。

還元反応速度は以下の手順にて算出した。0.1-0.5wt%の  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  及び  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  の KBr ペレット 100mg の FT-IR 測定結果から得られたピーク面積( $1262\text{cm}^{-1}$  及び  $1517\text{cm}^{-1}$ )を用いて作成した検量線から試料中に含まれる  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  及び  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  の量を算出した。検量線は含有量の増加と共に直線的に増加し、 $(1262\text{cm}^{-1} \text{のピーク面積}) / (1517\text{cm}^{-1} \text{のピーク面積})$  が一定となることから、いずれのピークを用いても検量線から試料中の含有量は算出できる。本実験においては  $1262\text{cm}^{-1}$  のピーク面積から含有量を算出した。還元剤投入 1 分後の含有量を初期濃度( $A_0$ )、各時間における含有量を  $A$ 、 $k$  を反応速度定数とする。反応速度式  $-d[A]/dt=k[A]$  を積分することにより  $\log([A_0]/[A])=kt/2.303$  が得られる。反応時間  $t$  を横軸、 $\log([A_0]/[A])$  を縦軸にとれば直線の勾配が  $k/2.303$  となり、勾配が大きいほど反応速度定数が大きい(還元反応速度が早い)ことになる。

高分解能 FT-IR 測定結果から、還元剤投入前はいずれの条件の場合でも小さくブロードなピークのみが観測される。還元剤投入前の試料中には  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  及び  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  が吸着した酸化チタンが 0.5wt% の濃度で含有されているが、吸着量より算出される試料中の  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  及び  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  の含有量は検出限界以下であることがわかった。したがって還元剤投入前の試料にもこれらの種は存在するが、ピークとしては検出されなかったと考えられる。還元剤投入 1 分後、AA の存在を示す多数のピーク(図中●)が観測されるようになり、 $\text{Zn}/\text{Ni}=0$  及び 0.3 の場合は還元剤投入 10 分後以降で、 $\text{Zn}/\text{Ni}=0.5$  の場合は還元剤投入 30 分後にそれらのピークは観測されなくなる。還元剤投入により AA のピークが観測されたことは溶液中の  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  及び  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  が酸化チタン表面上に吸着したこと、時間の経過によりそれらのピークが消滅することは  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  及び  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  が還元され試料中から AA 基が離脱したことを示す。反応後溶液の ICP 分析の結果から、還元剤投入 1 分後には溶液中の Ni 及び Zn はほとんど残留していないことがわかった。以上の結果から、 $\text{Ni}(\text{AA})_2$  と  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  は還元剤投入後の初期段階において  $\text{TiO}_2$  表面上に全て吸着し、表面上において還元され Ni-Zn ナノ粒子が生成すると共に配位子(AA)は  $\text{TiO}_2$  表面上から脱離することがわかる。ピーク面積より計算された還元反応速度は  $\text{Zn}/\text{Ni}=0$  の場合に最も早く、 $\text{Zn}/\text{Ni}=0\sim 0.3$  では  $\text{Zn}/\text{Ni}=0$  の反応速度に近い値となり、 $\text{Zn}/\text{Ni}>0.3$  で急激に遅くなることがわかる。

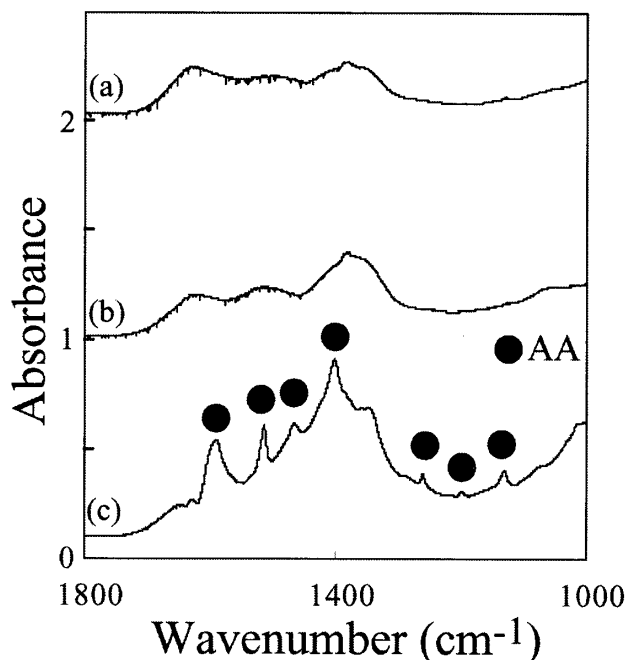


Fig.3 FT-IR spectra of  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  adsorbed (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$  treated with  $\text{NaBH}_4$  and (c)  $\text{TiO}_2$  supported with Ni nanoparticles.

Fig.3 は(a) $\text{TiO}_2$ , (b) $\text{NaBH}_4$  で処理を行った  $\text{TiO}_2$  及び(c)Ni ナノ粒子を担持した  $\text{TiO}_2$ , それぞれの分

分散液中に  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  溶液 ( $\text{Zn}/\text{Ni}=0.5$  に相当する  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  量) を投入した試料の高分解能 FT-IR 測定結果を示す. 図から, Ni ナノ粒子を担持した  $\text{TiO}_2$  表面上への  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  の吸着量が多いことがわかる. この分散液中に還元剤を投入したところ,  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  のピーク強度は測定限界以下となった. 以上の結果から溶液中に存在する  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  は Ni 表面上に吸着しその表面上で触媒反応的に還元されるが,  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  単独では還元されないことがわかる. 従って, 本手法におけるナノ粒子合成系では, 還元剤投入前に  $\text{TiO}_2$  表面上に吸着した  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  は, 還元剤投入により生成した Ni ナノ粒子が成長し, その表面が吸着  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  近傍に到達すると還元されると考えられ, 還元剤投入前に吸着せずに溶液中に残存した  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  は還元剤投入により生成した Ni ナノ粒子表面上に吸着し還元されると考えられる. Zn 添加量が多い場合, 前述の飽和吸着量増加(ナノ粒子生成サイト数の増加)による粒子径減少の効果と共に, 溶液中に増加した遊離の  $\text{Zn}(\text{AA})_2$  が, 還元剤投入により生成した小さい Ni ナノ粒子表面に選択的に吸着及び還元されるが更なる成長を抑制する(Zn 表面上では Zn は還元されない, また還元剤投入直後に溶液中の全ての  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  は試料上に吸着しているため Zn 表面上に新たに溶液中から  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  が供給されないため.) ことも, Zn 添加によってナノ粒子径が減少する原因となっていると考えられる.

### 3.2 Ni-Zn/ $\text{TiO}_2$ ナノコンポジット中の Ni, Zn 及び B の状態分析

#### 3.2.1 Ni の状態分析

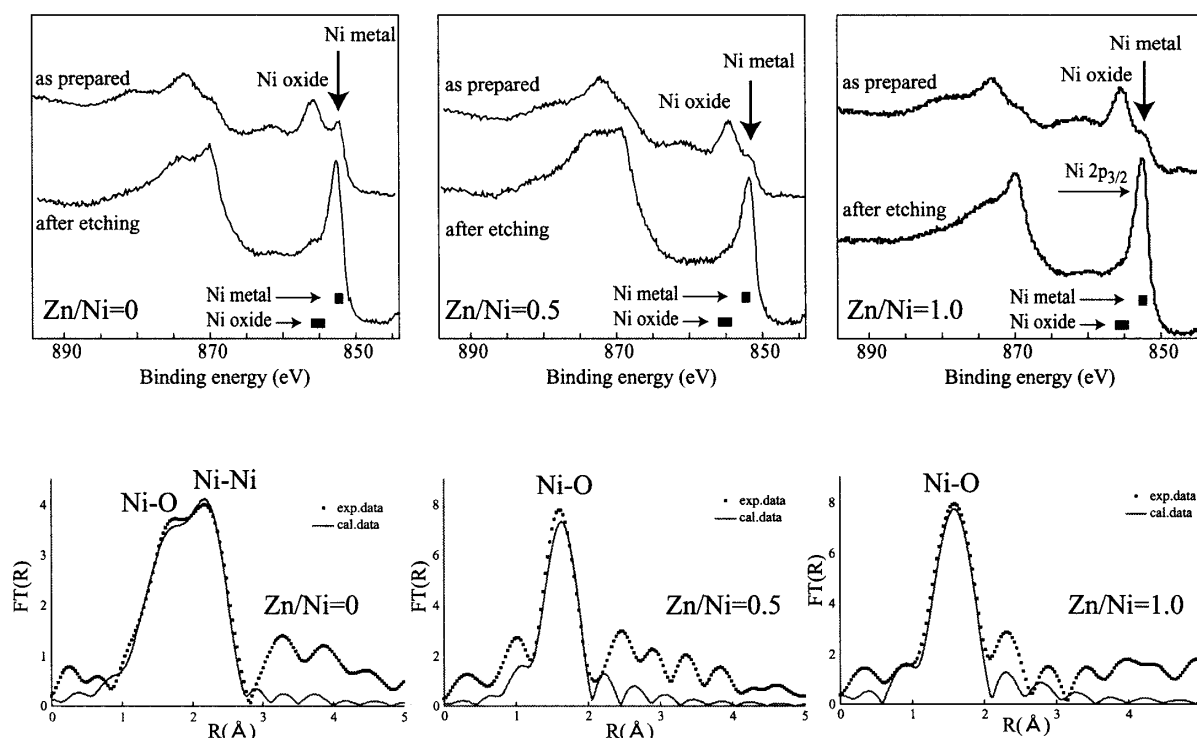


Fig.4 ESCA spectra for the Ni 2p<sub>3/2</sub> region of before and after etching the samples and EXAFS results at Ni k-edge of the nanoparticles prepared at Zn/Ni=0, 0.5 and 1.0.

Fig.4 は調製した Ni-Zn/ $\text{TiO}_2$  ナノコンポジット中の Ni の 2p<sub>3/2</sub> 軌道電子の結合エネルギーの ESCA による測定結果 (上段) と Ni k-edge での EXAFS による解析結果 (下段) を示す. ESCA による状態分析結果では, いずれの条件で合成したナノ粒子の場合でも, ピーク強度に差はあるが, as-prepared 試料からは Ni 金属(852.5eV)と Ni 酸化物(II 価, 855eV)のピークが観測され<sup>9)-11)</sup>, 3kV で 10 分間のス

パッタリングを行った試料では酸化物由来のピークが消滅する。この結果から、いずれの場合も試料作成時に試料表面に不純物（酸素）が沈着しているが、ナノ粒子内部の Ni は金属状態であることがわかる。EXAFS による解析結果（点線：測定結果，実線：計算結果）から，Zn/Ni=0 の場合は Ni の第一近接には酸素と Ni が存在するが Ni-O-Ni や Ni-Ni-Ni 等の第二近接に関する明瞭なピークは観測されないこと，Zn/Ni=0.5 及び 1.0 の場合は Ni の第一近接として酸素のみが明瞭なピークとして観測されることがわかる。いずれの場合でも Ni-Zn 及び Ni-B に関する明瞭なピークは観測できなかった。本手法で作成されるナノ粒子はアモルファス的な構造を有することを考慮すると<sup>1,2)</sup>，Zn/Ni=0 の場合は粒子径が 5-6nm と他の合成条件より大きいいため粒子内部に存在する短範囲の規則的配列（Ni アモルファスナノ粒子中の Ni-Ni 間の結合）が観測されたと考えることができ，Ni は金属の状態であり表面は酸化されたと考えられる。Zn/Ni=0.5 及び 1.0 の場合，粒子径が 1nm 程度と小さく，粒子を構成する Ni の数に対する表面の Ni の数が多いため EXAFS 測定結果では短範囲の規則的な配列よりも表面に存在する Ni の状態が明瞭に観察されたと考えられるが，ESCA 測定結果から Zn/Ni=0 の場合と同様に金属状態の Ni が存在することが明らかであるため，この場合もナノ粒子内部の Ni は金属状態であると考えられる。

### 3.2.2 Zn の状態分析

Fig.5 は調製した Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジット（Zn/Ni=1.0）中の Zn の 2P<sub>3/2</sub> 軌道電子の結合エネルギーの ESCA による測定結果（左）と Zn k-edge での EXAFS による解析結果（右）を示す。ESCA による Zn の状態分析結果からは 1 本のピークのみが観測されるが，図中に同時に示すように金属と酸化物(II 価)のピーク位置に近い位置に存在するため同定は困難であった。EXAFS による測定結果からは Zn の第一近接には酸素が存在するが Ni の場合と同様に第二近接に関するピークや Zn-Ni 及び Zn-B に関するピークは観測されなかった。オージェ電子測定結果から Zn の 2P<sub>3/2</sub> 軌道電子の結合エネルギーとオージェ電子の運動エネルギーの交点が酸化物領域に観測されること<sup>13)</sup>，Zn は難還元性であることを考慮すると，本研究で作成した試料中の Zn は酸化物の状態であると推察される。

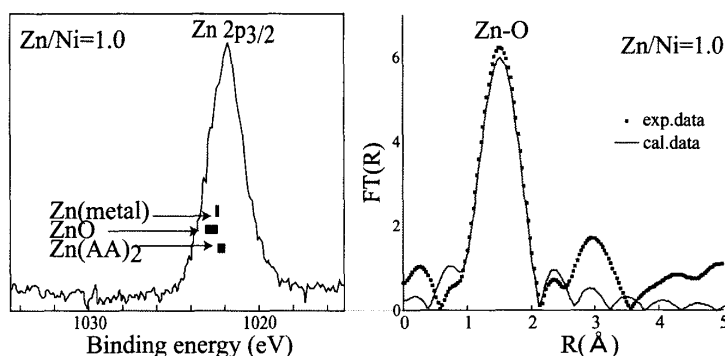


Fig.5 ESCA spectrum for the Zn 2p<sub>3/2</sub> region and EXAFS results at Zn k-edge of the nanoparticles prepared at Zn/Ni=1.0.

### 3.2.3 B の状態分析

本研究で作製した Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットの元素分析を行うと，試料中の B 含有量は 26.7%(Zn 無添加)及び 39.4%(Zn/Ni=1.0)と，Zn の添加により増加する傾向があることが明らかとなった。Ni は B とアモルファスを形成し 2 元状態図からも金属間化合物が存在するのに対し，Zn は B とは金属間化合物や固溶体も形成しないことが知られている。従って，Zn 含有量の増加に伴って試料中の B 含有量が増加することは矛盾する。そこでその原因を検討するため B の状態分析を行った。

Fig.6 は調製した Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジット（Zn/Ni=0.5）中の B の 1s 軌道電子の結合エネルギーの

ESCA による測定結果を示す. B の状態分析結果からは酸化物の明瞭なピークが観測されることから, 還元剤由来の B は副生産物として  $B_2O_3$  の状態で試料中に存在すると考えられる. Zn 添加量の増加により, 還元反応に要する  $NaBH_4$  量も増加するため, 試料中の B 量が増加したと推察される.

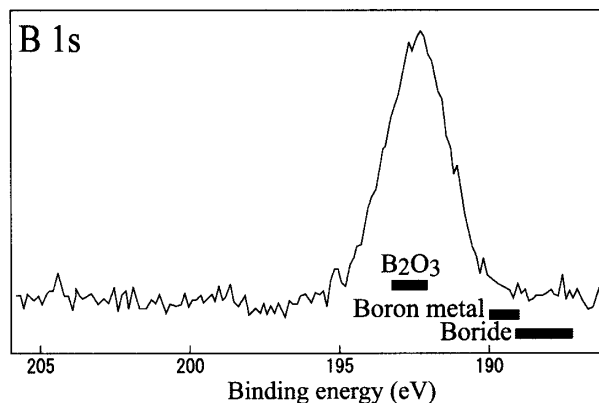


Fig.7 ESCA spectrum for the B 1s region of the nanoparticles prepared at Zn/Ni=0.5.

以上の結果より, 本研究で作製された Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジット中のニッケルは表面が酸化された金属状態であり, 亜鉛及びホウ素は酸化物の状態で存在すると考えられる.

#### 4. 結論

本研究では液相還元選択析出法による Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットの成長機構と生成したナノ粒子の状態分析を行った. 成長機構は以下の通りである.

- (1)TiO<sub>2</sub> 担体表面上にナノ粒子の生成サイトとなる Ni(AA)<sub>2</sub> が吸着する. Zn(AA)<sub>2</sub> を添加すると Ni(AA)<sub>2</sub> の吸着量 (=ナノ粒子の生成サイト数) が増加し, 粒子径が減少する原因となる.
- (2)還元剤を投入すると小さいナノ粒子の核が生成し, 溶液中の遊離の Ni(AA)<sub>2</sub> が析出・還元され TiO<sub>2</sub> 表面上でナノ粒子は成長する.
- (3)Zn(AA)<sub>2</sub> の添加量を増加すると遊離の Zn(AA)<sub>2</sub> 量が増加し, それらは還元剤投入により発生した微小な Ni ナノ粒子表面上に析出し, Ni 表面でのみ触媒反応的に還元される.
- (4)ナノ粒子表面で還元析出した Zn 表面では Zn(AA)<sub>2</sub> は還元されず, 新たに Ni(AA)<sub>2</sub> が溶液中から供給されないこともナノ粒子の成長を抑制する原因となっている.

生成した試料中に含まれる Ni, Zn 及び B の状態は以下の通りである.

- (5)Ni は金属の状態で存在する.
- (6)Zn 及び B は酸化物の状態で存在する.

#### 謝辞

XPS 分析及び FT-IR 分析に多大なご協力を頂いた東北大学多元物質科学研究所技術部 佐藤史生技官および伊東益雄技官, 東北大学多元物質科学研究所 多元ナノ材料研究センターに深く感謝いたします.

#### 文献

- 1)R.Kubo, J.Phys. Soc.Jpn., **17**, 975, (1962)
- 2)触媒学会編,"触媒講座 第 5 巻 触媒設計", 講談社サイエンティフィック, **84**, (1985)



- 3)P. N. Barnes, P. T. Murray, T. Haugan, R. Rogow and G. P. Perram: *Physical C-Superconductivity and its Applications* **377** (2002) 578-584.
- 4)K. Wegner, B. Walker, S. Tsantilis and S. E. Pratsinis: *Chemical Engineering Science* **57** (2002) 1753-1762.
- 5)B. Xia, K. Okuyama and I. W. Lenggoro: *Advanced Materials* **13** (2001) 1744-1744.
- 6)"触媒科学", 丸善,御園生誠,齊藤泰和共著, 71, (1999)
- 7)村松淳司, 設楽修一, 佐々木弘, 臼井進之助: *資源と素材*, **106**, 799-804, (1990)
- 8)高橋英志, 村松淳司, 松原英一郎, 早稻田嘉夫: *資源と素材*, **118** (2002) 211-216.
- 9)A.Lebugle, U.Axelsson, R.Nyholm, N.Martensson, *Phys. Scr.*, **23**, 825, (1981)
- 10)T.Dickinson, A.F.Povey, P.M.A.Sherwood, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, **173**, 332, (1977)
- 11)K.Ng, D.M.Hercules, *J.Phys. Chem.*, **80**, 2095 (1976)
- 12)H.Takahashi, Y.Sunagawa, S. Myagmarjav, K.Yamamoto, N.Sato, A.Muramatsu, *Mat. Trans.*, **44**, 11, (2003) 2414-2416.
- 13)砂川洋二, 高橋英志, サラントヤミヤグマルジャブ, 山本勝俊, 佐藤修彰, 村松淳司:  
*東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報* **5**, 37-44 (2002)